Zur trockenen Destillation von Cellulose.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Curt Schaefer
aus Halle a. S.

ACAD. LOND. BAT. BIBL.

Halle a. S.
Buchdruckerei des Waisenhauses.
1909.

Referent: Herr Geheimrat Professor Dr. Volhard.

Vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1907—1908 in dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Halle a. S. auf Anregung und unter Beratung des Leiters dieses Institutes, Herrn Professor Dr. E. Erdmann, ausgeführt.

Ich möchte auch an dieser Stelle nicht versäumen, Herrn Professor Dr. Erdmann für seine bereitwillige Unterstützung herzlichst zu danken.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. E. Erdmann.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548101_0056

Einleitung.

Während über die Produkte der trockenen Destillation des Holzes eine Reihe von Untersuchungen vorliegen, ist die trockene Destillation der reinen Cellulose bisher fast gar nicht studiert worden. Eine Bereicherung unserer Kenntnisse in dieser Richtung erschien um so wünschenswerter, als die chemische Konstitution der Cellulose noch unbekannt ist, Rückschlüsse auf die Konstitution aber aus der Art der Destillationsprodukte vielleicht gezogen werden konnten, — viel eher jedenfalls, als aus den flüchtigen Produkten der Holzschwelerei. Denn „Holz" ist bekanntlich im chemischen Sinne kein einheitlicher Begriff, sondern stellt ein mehr oder weniger kompliziertes Gemisch dar aus wahrscheinlich esterartigen Verbindungen der Cellulose mit mechanisch beigemengten Stoffen, Aldehyden, Säuren, Harzen, die als „inkrustierende Substanzen" zusammengefaßt werden.

Von diesen Erwägungen ausgehend, hat Herr Professor E. Erdmann mir die Aufgabe gestellt, die bei trockener Destillation von Filtrierpapier entstehenden Produkte zu untersuchen. Diese Aufgabe ist durch die nachfolgende Arbeit nur teilweise gelöst. Da die bei jenem Schwelprozeß sich bildenden Substanzen, wie vorauszusehen war, sehr mannigfaltig sind und ein schwer zu entwirrendes Gemisch bilden, habe ich mich auf die Untersuchung der gasförmigen und derjenigen indifferenten (nicht sauren) Produkte beschränkt, welche im Schwelwasser gelöst sind.

Bevor ich auf die Schilderung meiner eigenen Versuche eingehe, soll kurz auf die einschlägige Literatur hingewiesen werden.

Die Cellulose-Forschung ist namentlich von englischen Chemikern gefördert worden. Cross und Bevan haben in ihren Researches on Cellulose[1]) alle wichtigen Untersuchungen über Cellulose bis zum Jahre 1900 und in einem weiteren Bande[2]) die Untersuchungen bis 1905 zusammengestellt, so daß diese Literatur hier nicht im einzelnen

1) Verlag von Longmans, Green and Co. 2 edit; London 1907.

2) Researches on Cellulose II, 1900—1905.

aufgeführt zu werden braucht. Ausdrücklich hervorheben möchte ich indessen die Experimentalforschungen von Fenton und Gostling[1]), da diese Untersuchungen mit einem im Verlaufe meiner Arbeit gewonnenen Ergebnis in naher Beziehung stehen.

Über trockene Destillation von Cellulose liegen aus neuester Zeit die folgenden Versuche vor:

Auf Veranlassung von Dr. Krey[2]) in Webau hat Dr. Ed. Graefe das Schwelen von Filtrierpapier ausgeführt. Er erhielt bei diesem Prozeß Schwelgase, Schwelwasser und Teer. Die entwickelten Gase hat er analysiert.[3]) Ferner teilen P. Klason, G. von Heidenstam und E. Norlin[4]) mit, daß bei der trockenen Destillation von Cellulose kein Methylalkohol entsteht, und daß Cellulose aus Birken- und Buchenholz mehr Essigsäure als Baumwolle-, Fichten- und Kiefernholzcellulose liefert.

I. Ausführung der trockenen Destillation.

Als Ausgangsmaterial diente zumeist schwedisches Filtrierpapier. Das Papier des Handels stellt keine völlig reine Cellulose dar, sondern ist durch etwas Fett und eine Jod-Jodkalium blaufärbende Substanz verunreinigt.[5]) Daher wurde im späteren Verlauf der Arbeit ein besonders gereinigtes Filtrierpapier verschwelt, welches keine Reaktion mit Jod-Jodkalium mehr gab. Zu einem Kiloversuch diente auch stärkefreie Baumwolle.

Die Ausführung der Schweloperation gestaltete sich folgendermaßen:

Je 1 kg Filtrierpapier wurde in feine Schnitzel zerrissen und unter gewöhnlichem Druck aus einer kupfernen Retorte bei vorgelegtem Kühler trocken destilliert. Bei der Destillation, die ca. 2 Stunden dauerte, entwichen reichlich Schwelgase, während in einer gut gekühlten Vorlage Schwelwasser und Teer aufgefangen wurden. Zum Schluß gingen geringe Mengen harzartige Produkte über; in der Schwelretorte blieb Koks zurück, welcher die Form der Papierblätter beibehalten hatte. Nach neunmaliger Wiederholung des Destillationsprozesses betrug die Gesamtausbeute aus 9 kg Filtrierpapier in einer Serie von Destillationen: 3810 g Schwelwasser und 425 g Teer, bei einer zweiten Serie, die mit

---

1) Journ. Chem. Soc. **79**, I, 361 (Chem. Centr. **1901**, I, 679. 775); daselbst **79**, II, 807 (Chem. Centr. **1901**, II, 123. 427).

2) Vergl. E. Erdmann in Kleins Handb. f. d. deutsch. Braunkohlenbergbau. Halle a. S. 1907, S. 27.

3) Zeitschr. „Braunkohle“ VI, 222 (1907).

4) Chem.-Ztg. **32**, Repert. 252 (1908).

5) Matthes u. Streitberger, Ber. **40**, 4195.

besonders gereinigtem, stärkefreiem Filtrierpapier vorgenommen wurde: 3750 g Schwelwasser, 450 g Teer.

II. Gasförmige und leichtflüchtigste Destillationsprodukte.

Die bei der Destillation entweichenden Gase wurden zur Analyse aufgefangen. Dabei waren die Kondensationsapparate folgendermaßen beschaffen:

Die Schwelgase traten aus der mit Wasser gekühlten Vorlage zunächst in eine leere Waschflasche, die übergerissenes Öl zurückhalten sollte, dann in zwei mittelst Gummischlauch miteinander verbundene Vorlagen, welche durch flüssige Luft gekühlt waren. Letztere hatte den Zweck, die leicht flüchtigen Produkte zu kondensieren.

Eine Viertelstunde nach Beginn der Destillation wurde eine Probe der Schwelgase, welche aus den durch flüssige Luft gekühlten Vorlagen austraten, zur Analyse in einem Gasometer aufgefangen:

Angewandt: 100 ccm.

Absorption mit:	Volumprocente:
1. Kalilauge	11,8 Kohlendioxyd.
2. Rauchender Schwefelsäure und Kalilauge	2,2 schwere Kohlenwasserstoffe.
3. Pyrogallussaurem Kalium und Phosphor	0,7 Sauerstoff.
4. Ammoniakalischer Kupferchlorürlösung	60,9 Kohlenoxyd.
Nicht absorbierbarer Gasrest	24,4 ccm.

Der nicht absorbierbare Gasrest bestand aus Methan, Wasserstoff und Stickstoff.

Angewendetes nicht absorbierbares Gas . .	13,0 ccm,	
Gas + Luft	100,0 „	
Gasvolumen nach der Explosion	78,8 „	
Gesamtkontraktion	21,2 „	
Volumen nach Absorption mit Kalilauge .	72,0 „	
Volumenabnahme (CO_2)	6,8 „	= 6,8 ccm CH_4
Kontraktion, entstanden durch Verbrennung des Wasserstoffs (21,2 — 2 × 6,8) . . .	7,6 „	= 5,07 „ H
Stickstoff (diff.)		1,13 „ N
		13,00.

Hieraus berechnet sich für das ursprüngliche Gasvolumen:

12,76 % Methan,
9,52 „ Wasserstoff,
2,12 „ Stickstoff.

In den durch flüssige Luft gekühlten Vorlagen verdichtete sich ein Teil der Schwelgase und zwar zu Beginn noch nicht in dem Maße, als in der Mitte der Destillation.

Nach weiteren 45 Min. wurde eine zweite Probe der Schwelgase aufgefangen und analysiert.

Angewandt: 100 ccm.

Absorption mit:	Volumprocente:
1. Kalilauge	0,2 Kohlendioxyd.
2. Rauchender Schwefelsäure und Kalilauge	0,5 schwere Kohlenwasserstoffe.
3. Pyrogallussaurem Kalium und Phosphor	0,9 Sauerstoff.
4. Ammoniakalischer Kupferchlorürlösung	65,5 Kohlenoxyd.
Nicht absorbierbarer Gasrest	32,9 ccm.

Der nicht absorbierbare Rest bestand wieder aus Methan, Wasserstoff und Stickstoff.

Angewendetes nicht absorbierbares Gas . .	13,0 ccm,		
Gas + Luft	100,0 „		
Gasvolumen nach der Explosion	78,2 „		
Gesamtkontraktion	21,8 „		
Volumen nach Absorption mit Kalilauge .	70,7 „		
Volumenabnahme (CO_2)	7,5 „	= 7,5 ccm CH_4	
Kontraktion, entstanden durch Verbrennung des Wasserstoffs (21,8 — 2 × 7,5) . . .	6,8 „	= 4,53 „	H
Stickstoff (diff.)		0,97 „	N
		13,00.	

Hieraus berechnet sich für das ursprüngliche Gasvolumen:

18,98 % Methan,
11,46 „ Wasserstoff,
2,46 „ Stickstoff.

Nach beendeter Destillation wurde die Verbindung der Waschflasche mit den durch flüssige Luft gekühlten Vorlagen unterbrochen. Die jetzt den letzteren nach Entfernung des Kühlmittels entweichenden Gase enthielten neben Kohlendioxyd auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie folgender Versuch beweist: Ich ließ die Gase durch Waschflaschen streichen, welche Brom unter Wasser enthielten. Das Brom wurde vollständig entfärbt, und das Produkt, ein farbloses dickflüssiges Öl (5 g), ließ sich im luftverdünnten Raum bei 100 mm unzersetzt

destillieren, ohne indessen einen konstanten Siedepunkt zu zeigen. Der Bromgehalt des destillierten Öles wurde nach Carius bestimmt:

0,1940 g Substanz gaben 0,3454 g AgBr.

	Gefunden %
Br	75,75.

Es liegt hier zweifellos ein Gemisch von Bromadditionsprodukten vor, deren Trennung bei der geringen Menge, die davon erhalten wurde, nicht ausführbar war.

Nach beendeter Gasentwickelung hinterblieb in den Vorlagen eine gelbliche, stechend riechende Flüssigkeit (ca. 8 g), die bei gewöhnlichem Druck destilliert wurde. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. bis 50°,
2. 50—60°,
3. 60—95°,
4. 95—100°.

Die Destillate waren anfangs gelblich, zuletzt bräunlich gefärbt; über 110° trat vollständige Zersetzung des Rückstandes ein.

Einige Tropfen der zweiten Fraktion wurden mit Jod und Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich Jodoform abschied, das aus Alkohol umkristallisiert und als solches nach der von Lustgarten angegebenen Reaktion in folgender Weise identifiziert wurde:

Ein Teil des erhaltenen Jodoforms wurde in wenig Alkohol gelöst, mit sehr wenig Phenol und Kalilauge im Reagenzglase versetzt und die Flüssigkeit darin vorsichtig zur Trockene eingedampft. Hierbei schied sich an den Wandungen des Glases ein roter Beschlag ab, der sich in einigen Tropfen verdünnten Alkohols mit karminroter Farbe löste.

Da die Jodoformbildung voraussichtlich auf Aceton zurückzuführen war, wurden zum sichern Nachweis dieser Substanz die drei ersten Fraktionen nochmals fraktioniert, und der zwischen 50—60° überdestillierende Teil zur Darstellung von Dibenzalaceton nach dem von Vorländer und Hohbohm[1]) angegebenen Verfahren benutzt. Zu diesem Zwecke wurde 1 ccm der Flüssigkeit im Reagenzglase mit 1 ccm 10 % iger Natronlauge, 1 ccm Benzaldehyd, 3 ccm destilliertem Wasser und 6 ccm Alkohol versetzt und diese Mischung mehrere Stunden unter öfterem Durcheinanderschütteln sich selbst überlassen. Es schieden sich allmählich gelbliche Kristalle aus, die abfiltriert, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und zweimal aus Ligroïn umkristallisiert, den Schmelzpunkt 111° aufwiesen.

Der Schmelzpunkt des Dibenzalacetons liegt bei 112°. Hiermit ist Aceton als Destillationsprodukt von Cellulose festgestellt.

---

1) Ber. **29**, 1840 (1896).

III. Ölige und halbfeste Destillationsprodukte.

Bei der Trockendestillation des Filtrierpapiers sammeln sich in der ersten Vorlage Teer und Schwelwasser an, welche im Scheidetrichter leicht voneinander zu trennen sind. Der Teer, welcher in einer Menge von $4\,^3/_4\,\%$ des verschwelten Filtrierpapiers gewonnen wurde, stellt ein braunes, ziemlich dünnflüssiges Öl dar. Der Teer ist im allgemeinen für diese Untersuchung nicht in Rücksicht gezogen. Indessen habe ich die Natur eines Bestandteils festgestellt, der sich teils im Teer, teils als halbfester, brauner Körper im Schwelwasser suspendiert findet. Diese Substanz wurde aus dem Schwelwasser durch Filtrieren gewonnen; der größere Teil aber ist im Teer enthalten. Ich gewann ihn aus diesem zuerst durch Destillation des Teeres im Vakuum. Nachdem indessen die saure Natur dieses Körpers festgestellt war, war es einfacher, ihn aus dem mit der fünffachen Menge Äther verdünnten Teer mittelst Sodalösung auszuschütteln und die alkalische Lösung anzusäuern. Die ausfallende Rohsäure wurde durch Destillation, sowie wiederholtes Umlösen gereinigt und schließlich aus verdünntem Alkohol in Form feiner, weißlichgelber, seidenartiger Blättchen vom Schmelzpunkt 48,5° gewonnen und zur Bestimmung des Molekulargewichtes mit Barytwasser titriert.

0,4424 g der bei 105° getrockneten Substanz erforderten 1,6268 ccm $\frac{N}{1}$-Ätzbarytlösung. Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 271,9. Palmitinsäure hat das Molekulargewicht: 254,36, Stearinsäure: 282,16.

Das hierbei ausgeschiedene Baryumsalz, das auf einem Nutschfilter abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurde, analysierte ich nach dem Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure:

0,3820 g Ba-Salz gaben 0,1306 g $BaSO_4$

Gefunden %	Berechnet für $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$ (M = 643,11)	für $(C_{18}H_{35}O_2)_2Ba$ (M = 698,71)
Ba 20,12	21,20	19,52

Auch hier liegen die gefundenen Zahlen also in der Mitte von palmitinsaurem und stearinsaurem Baryum.

Ich versuchte das Säuregemisch durch fraktionierte Fällung der Magnesiumsalze zu trennen. 1 g der Substanz wurde in 15 ccm Alkohol gelöst, für jede Fällung 5 ccm Magnesiumacetatlösung (5 ccm = 0,2 g Palmitinsäure) zugegeben und durch öfteren Zusatz von Alkohol das Ausscheiden freier Säure verhindert. Auf diese Weise wurden fünf Niederschläge erhalten, welche abfiltriert, jeder für sich mit Salz-

säure zersetzt und in Form der freien Säure aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden.

Fällung	Schmelzpunkte der Säure
I.	55°
II.	55°
III.	55,5°
IV.	56°
V.	45°

Die aus der dritten und vierten Fällung erhaltene Säure wurde bei 105° getrocknet und analysiert:

0,1679 g Substanz gaben 0,4617 g CO_2 und 0,1940 g H_2O

	Gefunden %	Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$ (M = 254,36) %
C	74,99	74,92
H	12,92	12,58

Dem Schmelzpunkte und der Elementaranalyse nach zu urteilen, liegt demnach fast reine Palmitinsäure vor. Dieser Befund, der durch eine Zersetzung reiner Cellulose doch kaum zu erklären ist, wies mich erst darauf hin, daß das meiste Filtrierpapier einen gewissen Gehalt an Fett besitzt. Dies wurde bestätigt durch eine von mir ausgeführte Fettbestimmung des verwendeten Filtrierpapiers.

40 g fein zerschnittenes Filtrierpapier wurden mit $^3/_4$ Liter reinem Äther 10 Stunden lang in einem Soxhlet-Extraktionsapparat ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden 0,14 g = 0,35 % Fett erhalten. Dieser Fettgehalt steht in Übereinstimmung mit dem obigen Resultat; denn 1,5 kg Filtrierpapier lieferten 5 g Palmitinsäure = 0,33 %.

IV. Schwelwasser.

Das rohe Schwelwasser ist nach dem Abfiltrieren von seinen emulgierten Bestandteilen eine rotbraune bis dunkelbraune Flüssigkeit von stechendem Geruch, der namentlich beim Erwärmen auf dem Wasserbade sehr stark hervortritt, und dem Formaldehyd zuzuschreiben ist, den ich im folgenden nachweisen werde.

Es reagiert stark sauer, reduziert neutrale, wie ammoniakalische Silberlösung — letztere unter Spiegelbildung — und gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung. Wird das Schwelwasser mit Natronlauge alkalisch gemacht, so färbt es sich namentlich beim Erwärmen tief dunkel und scheidet beim Ansäuern einen schwarzbraunen Niederschlag aus. Diese Zersetzung ist zweifellos auf die Gegenwart von Aldehyden, also auf Aldehydharzbildung zurückzuführen. Aber

auch das nur angenähert mit Soda neutralisierte, also noch schwach saure Schwelwasser läßt bei längerem Stehen braune Substanzen ausfallen, die eine bemerkenswerte Ähnlichkeit in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung mit den Huminsäuren aufweisen, jenen bei der Zersetzung abgestorbener Pflanzenteile entstehenden, amorphen Säuren, welche auch im Torf und in der Braunkohle enthalten sind.[1]) Die aus Schwelwasser sich abscheidenden braunen Substanzen lösen sich ebenfalls leicht in Soda und werden beim Ansäuern als voluminöser, amorpher, brauner Niederschlag wieder gefällt. Die Zusammensetzung dieses Niederschlages ergibt sich aus folgender Analyse:

0,2008 g Substanz gaben 0,4458 g CO_2 und 0,1043 g H_2O.

Hieraus berechnet sich ein Gehalt von 60,55 % Kohlenstoff, 5,81 % Wasserstoff.

Auch bei längerem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren liefert das Schwelwasser einen unlöslichen Niederschlag.

A. Nachweis von Formaldehyd.

Von dem rohen Schwelwasser wurde über freiem Feuer etwa die Hälfte unter guter Kühlung abdestilliert, und das trübe Destillat zur Entfernung öliger Beimengungen mit wenig Äther ausgeschüttelt. Nachdem das Destillat mit wenig verdünnter Salzsäure versetzt worden war, wurde alsdann eine ca. 10 %ige wässerige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin so lange hinzugegeben, als noch eine Trübung erfolgte. Nach tüchtigem Durcheinanderschütteln schied sich bald ein allmählich fester werdendes gelbes Kondensationsprodukt ab, das auf einem Nutschfilter abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Aus absolutem Alkohol kristallisierte es in farblosen, breiten, seidenglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 183 -184° lag. Das erhaltene Produkt war leicht löslich in Essigäther, dagegen unlöslich in Äther, sowie schwachen Alkalien, konnte also nicht das Phenylhydrazon einer Säure vorstellen. Dasselbe Kondensationsprodukt wurde auch erhalten aus dem Destillate eines zuvor mit Soda neutralisierten und ausgeätherten Schwelwassers. Der Formaldehyd geht hierbei natürlich nicht in den Äther, sondern bleibt in der wässerigen Lösung, aus der er leicht abdestilliert werden kann. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene, durch Kristallisation aus absolutem Alkohol gereinigte Phenylhydrazon wurde bei 105° getrocknet und analysiert:

I. 0,2010 g Substanz gaben 0,5223 g CO_2 und 0,1242 g H_2O,

II. 0,1971 g Substanz gaben 0,5133 g CO_2 und 0,1203 g H_2O,

1) Hoppe-Seyler, Zeitschr. physiol. Chem. **13**, 92 (1889).

III. 0,1895 g Substanz gaben bei $t = 23{,}1^0$ und $b = 747$ mm 37,6 ccm N,
IV. 0,1966 g Substanz gaben bei $t = 16{,}5^0$ und $b = 756{,}5$ mm 37,4 ccm N.

	Gefunden %		Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4$ (M = 250,42) %
	I	II	
C . . .	70,87	71,03	71,37
H . . .	6,87	6,78	6,38
N . . .	21,73	21,85	22,25

Schmelzpunkt und Elementaranalyse stimmen demnach auf das nach Wellington und Tollens[1]) aus wässeriger Formaldehydlösung mit wenig Phenylhydrazin entstehende Anhydro-Formaldehyd-Phenylhydrazin $(C_6H_5N_2)_2 \cdot (CH_2)_3$ (α-Sesquimethylenphenylhydrazin), und es war somit der Nachweis des Formaldehyds im Schwelwasser erbracht.

Die Menge des im Schwelwasser vorhandenen Formaldehyds ist nicht gering, da aus $^1/_4$ l Schwelwasser ca. 3 g rohes Phenylhydrazon gewonnen wurden.

Erwähnt sei, daß Formaldehyd im Holzrauche schon früher von Pasqualis[2]) aufgefunden worden ist.

Weitere Verarbeitung des Schwelwassers.

Zur Isolierung weiterer Bestandteile wurde das Schwelwasser in folgender Weise verarbeitet:

Je 500 ccm Schwelwasser wurden zunächst mit 27,5—28 g fester wasserfreier Soda fast neutralisiert und alsdann dreimal[3]) mit je einem Liter Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde schließlich ein braunes Öl erhalten.

Die Ausbeute aus dem 9 kg Filtrierpapier entsprechenden Schwelwasser betrug einmal 406 g, bei einer zweiten Versuchsserie 405 g Öl.

Dieses mit Äther extrahierte Öl schied beim Stehen braungelbe Kriställchen ab, die ihrer geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnten, und reduzierte ebenso wie das Schwelwasser neutrale wie ammoniakalische Silberlösung außerordentlich stark, — letztere unter Spiegelbildung. Es gab mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung, eine Reaktion, die das neutralisierte, ausgeätherte Schwelwasser nur noch schwach zeigte.

Das Öl wurde in der Gesamtmenge von je 406 g mit Hilfe eines Kolonnenapparates im hohen Vakuum, welches nach der Methode von

---

1) Ber. **18**, 3300, cf. Beilstein IV, 744.
2) Chem. Centr. Bl. **1897**, II, 1012.
3) Ein weiteres Ausäthern erhöhte die Ausbeute an Öl nicht wesentlich.

E. Erdmann[1]) erzeugt worden war, destilliert. Es sei hierbei gleichzeitig erwähnt, daß diese Art der Vakuumdestillation im weiteren Fortgang meiner Untersuchungen häufig angewandt wurde. Im folgenden seien Ausführung und Ergebnisse einer dieser fraktionierten Destillationen näher beschrieben.

Der Druck war unablesbar an einem Manometer von Mc Leod, welches noch $^1/_{2000}$ mm Druck abzulesen gestattete. Die Steighöhe der Dämpfe[2]) betrug je nach der Menge des bereits abdestillierten Öles 600 bis 640 mm. Destilliert wurde anfangs aus erwärmtem Wasserbade, später durch Erwärmen mit freier Flamme. Es wurden zunächst folgende drei Fraktionen in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage aufgefangen und einzeln durch ein an der Vorlage angebrachtes Kapillarrohr mit Kohlendioxyd herausgedrückt.

I. Fraktion: Siedetemperatur: 10 bis 56°;
Gewichtsmenge: 79 g;
Schwach geblich gefärbtes Öl von stechendem, empyreumatischem Geruch.

II. Fraktion: Siedetemperatur: 56 bis 76°;
Gewichtsmenge: 98 g;
Das Destillat besaß äußerlich ähnliche Eigenschaften wie Fraktion I.

III. Fraktion: Siedetemperatur: 76 bis 110°;
Gewichtsmenge: 64 g;
Rötlich-gelbes dickflüssiges Öl, welches beim Stehen weiße Kristalle ausschied.

Es wurde nunmehr die Kolonne entfernt und aus dem dickflüssig gewordenen Rückstand noch eine

IV. Fraktion: Siedetemperatur: 110 bis 230°

unter Benutzung eines einfachen Destillationskolbens abdestilliert.

Im übrigen war die Anordnung der Vakuumdestillation bei der vierten Fraktion dieselbe wie bei den drei ersten, mit dem Unterschiede, daß die Vorlage in diesem Falle nicht mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Der Druck war zu Beginn unablesbar, die Steighöhe der Dämpfe betrug ca. 110 mm, und das Thermometer stieg von 110 auf 230°. Das Destillat, das zu Beginn noch rötlich-gelb gefärbt war, wurde bei

1) Ber. **36**, 3456 (1903), **39**, 192 (1906); Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 620 (1904); vgl. bezüglich der Verbesserungen der Methode F. Bedford, Inaugural-Dissertation, Halle a. S. **1906**, S. 11.

2) Cfr. Krafft, Ber. **32**, 1623.

190° immer dunkler, während schließlich bei 230° eine starke Zersetzung des Rückstandes unter Gasentwickelung eintrat.

Das Destillat, ein dickflüssiger, rotbrauner Sirup, betrug 65 g (nicht näher untersucht!).

Gegen 100 g, d. h. etwa der vierte Teil des der Destillation unterworfenen ursprünglichen Öles lies sich selbst im hohen Vakuum nicht unzersetzt destillieren und blieb im Destillationskolben als ein beim Erkalten erstarrender, asphaltartiger Rückstand.

Charakteristisch für alle vier Fraktionen war die stark reduzierende Eigenschaft Silberlösung gegenüber. Die erste und vierte Fraktion gaben mit Eisenchlorid keine violette Färbung, die zweite zeigte letztere nur schwach, die dritte hingegen außerordentlich intensiv.

Die I. Fraktion wurde unter gewöhnlichem Druck weiter fraktioniert. Das Ergebnis zeigt die folgende Siedetabelle:

	Siedetemperatur	Gewichtsmenge
I^a	30—75°	6,5 g
I^b	75—100°	24,0 „
I^c	100—155°	7,5 „
I^d	155—165°	12,0 „

Über 165° trat eine Zersetzung des Rückstandes im Fraktionskolben unter Entwickelung schwerer, gelber Dämpfe ein. Daher wurde nicht weiter destilliert.

Fraktion II wurde ebenfalls durch fraktionierte Destillation weiter zerlegt; diese Destillation wurde aber im hohen Vakuum unter Anwendung der Kolonne ausgeführt. Die Anordnung des Vakuumdestillationsapparates war dieselbe, wie oben beschrieben (S. 14). Der Druck war anfangs unablesbar und stieg auch zum Schluß nicht über 1 mm; die Steighöhe der Dämpfe betrug ca. 570 mm. Es wurde im Wasserbade erwärmt und die Vorlage mit flüssiger Luft gekühlt. Zwei Fraktionen wurden aufgefangen:

	Siedetemperatur	Gewichtsmenge
Fraktion II^a	bis 46°	45 g
„ II^b	46 bis 65°	43 g

Die beiden Destillate stellten gelbliche, stechend empyreumatisch riechende Öle dar. Fraktion II^a gab mit Eisenchlorid keine Farbreaktion, Fraktion II^b eine schwach violette.

In den auf vorstehend beschriebene Weise erhaltenen verschiedenen Fraktionen ist es mir gelungen, die im folgenden unter B bis F aufgeführten Substanzen festzustellen.

B. Furfurol.

Die Fraktion I^d zeigte intensiv die von E. Erdmann[1]) angegebene (modifizierte Schiffsche) Furfurolreaktion: Filtrierpapier, getränkt mit einer Lösung von 1 Gewichtsteil β-Naphtylamin in 4 Volumteilen Eisessig färbte sich purpurrot.

Zum sicheren Nachweis des Furfurols wurde die Fraktion I^d nochmals der Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen, die Hauptmenge zwischen 158 bis 163° aufgefangen und hieraus das Phenylhydrazon nach E. Fischer[2]) dargestellt. Das mit Phenylhydrazin aus essigsaurer Lösung entstandene, noch bräunlich gefärbte Kondensationsprodukt wurde in wenig Äther gelöst und unter Zusatz von Ligroïn zur Kristallisation gebracht. Nach wiederholtem Umkristallisieren wurde es in farblosen Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 97—98° lag, also mit dem des Furfurolphenylhydrazons übereinstimmte.

Furfurol ist auch noch in Fraktion II^a und II^b in erheblicher Menge vorhanden. Es wurde hieraus in Form seines Semioxamazons[3]) isoliert: 32 g Öl der Fraktion II^a wurden mit einer frischbereiteten Lösung von 26 g Semioxamazid in 200 ccm heißem Wasser versetzt und nach gutem Durcheinanderschütteln blieb diese Mischung zur vollständigen Abscheidung des Kondensationsproduktes zwei bis drei Stunden lang bei 30—40° stehen.

Das in gelblichweißen, voluminösen Flocken abgeschiedene Semioxamazon wurde auf einem Nutschfilter abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen. Ausbeute: 30 g.

5 g dieses Rohproduktes wurden zunächst mehrmals mit heißem Wasser, dann mit siedendem Alkohol ausgezogen und der Rückstand auf einem Filter mit Äther gewaschen. Er stellt nach dem Trocknen auf Ton ein lockeres, grauweißes Pulver dar, das in gelblichweißen wolligen Nädelchen sublimiert. Diese bräunen sich bei 240°, sintern bei 259° und schmelzen bei 264° unter Zersetzung.

Das Semioxamazon wurde bei 110° getrocknet und analysiert:

I. 0,1874 g Substanz gaben 0,3178 g CO_2 und 0,0693 g H_2O,
II. 0,1879 g „ „ 0,3183 g CO_2 „ 0,0681 g H_2O,
III. 0,2273 g „ „ bei $t = 18{,}5°$ und $b = 764$ mm 44,8 ccm N.

1) Journ. prakt. Chem. N. F. **56**, 155 (1897).
2) Ber. **17**, 572 (1884).
3) W. Kerp und K. Unger, Ber. **30**, 590 (1897).

	Gefunden %		Berechnet für $C_7H_7N_3O_3$ (M = 179,8) %
	I	II	
C	46,26	46,19	46,36
H	4,14	4,05	3,89
N	22,82	—	23,24

Schmelzpunkt und Elementaranalyse stimmen demnach auf Furfurol-Semioxamazon.

Aus dem Semioxamazon wurde durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure wieder Furfurol abgespalten. Wenn diese Spaltung auch nicht glatt von statten geht, so läßt sich doch im Destillat durch den Geruch und die purpurrote Naphtylamin-Reaktion Furfurol sofort mit Leichtigkeit nachweisen.

Furfurol ist eines derjenigen Produkte, welche beim Verschwelen von Filtrierpapier in erheblicher Menge entstehen. Schon daraus folgt, daß es der Cellulose seine Entstehung verdankt und nicht etwa nur der die letztere in geringer Menge im Filtrierpapier begleitenden stärkeartigen Substanz.[1]) Dies wurde noch dadurch über allen Zweifel erhoben, daß auch in den aus stärkefreiem Filtrierpapier gewonnenen Schwelprodukten das Furfurol nachgewiesen und in Form seines Semioxamazons in größeren Mengen isoliert wurde.

Furfurol ist als Produkt der trockenen Destillation des Holzes bereits lange bekannt[2]); es wurde ferner von Vignon als Spaltungsprodukt von Cellulose bei Behandlung mit Salzsäure erhalten.[3])

C. Maltol.

Es wurde schon erwähnt, daß Fraktion III mit Eisenchlorid eine intensive dunkelviolette Färbung gab und weiße Kristalle in geringer Menge ausschied. Wie sich leicht feststellen ließ, waren es gerade diese Kristalle, welche die Farbreaktion mit Eisenchlorid zeigten. Es hatte daher ein besonderes Interesse, diese wohldefinierte Substanz näher zu bestimmen. Um sie aus dem Öl möglichst vollständig zur Abscheidung zu bringen, ließ ich die ganze Fraktion 4—5 Tage lang in einer Kältemischung stehen, worauf das Öl von der festen Substanz abgegossen wurde. Zur Entfernung der öligen Beimengungen wurden die weißen Kristalle auf einem Nutschfilter abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und auf Ton gut abgepreßt. Ich erhielt 2 g eines weißen Pulvers, das

1) Beim trockenen Erhitzen von Stärke auf 200° bildet sich nach Sestini (Chem. Centr. **1898**, II, 182) Furfurol.

2) Beilstein III, 720.

3) L. Vignon, Compt. rend. **1898**, 126, 1355.

aus Wasser in großen, prächtigen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 160,5° kristallisierte, ein Schmelzpunkt, der sich bei öfterem Umkristallisieren aus Wasser nicht mehr änderte. Die Substanz ist sublimierbar in langen Nadeln von unverändertem Schmelzpunkt 160,5° und wurde in dieser sublimierten Form analysiert. Die Analyse ergab die Formel $C_6H_6O_3$.

Analyse:

I. 0,1868 g Substanz gaben 0,3922 g CO_2 und 0,0804 g H_2O.
II. 0,1894 g Substanz gaben 0,3974 g CO_2 und 0,0820 g H_2O.

	Gefunden: %		Berechnet für $C_6H_6O_3$ (M = 125,1) %
	I	II	
C . . .	57,25	57,22	57,14
H . . .	4,82	4,84	4,79

Die allgemeinen Eigenschaften der Substanz waren folgende:

Außer in heißem Wasser löst sie sich leicht in Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol, etwas leichter in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich ist sie in Petroleumäther. Sie hat schwach saure Eigenschaften wie ein Phenol, da sie durch Ätzalkali leicht gelöst und durch Kohlendioxyd aus dieser alkalischen Lösung wieder ausgefällt wird. Auch die sehr charakteristische Violettfärbung, welche noch eine stark verdünnte wässrige Lösung der Substanz mit Eisenchlorid liefert, schien auf ein aromatisches Phenol hinzudeuten. Während diese Farbreaktion der bekannten Reaktion der Salicylsäure täuschend ähnlich ist, bringt Millonsches Reagenz, welches mit Salicylsäurelösung gekocht, sich dunkelrot färbt, mit dem von mir isolierten Körper noch nicht einmal eine schwache Rosafärbung hervor. Der Körper reduziert ammoniakalische Silberlösung, zeigt aber sonst keine aldehydischen Reaktionen. Speziell wurde durch folgenden Versuch bewiesen, daß er sich nicht mit Semioxamazid verbindet:

0,1 g der erhaltenen Substanz wurde in wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge einer 30—40° warmen, frisch bereiteten, wässrigen Semioxamazidlösung versetzt. Hierbei konnte kein Kondensationsprodukt erhalten werden; denn Semioxamazid schied sich in dünnen, glänzenden Blättchen, die bei 220—221° unter Zersetzung schmolzen, unverändert wieder ab. — Die filtrierte Lösung wurde mit der doppelten Menge Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Äthers die ursprüngliche Substanz erhalten, die mit Eisenchlorid eine violette Färbung gab.

Es ist nun bereits ein Körper von der Zusammensetzung $C_6H_6O_3$ bekannt, auf den alle bisher geschilderten Eigenschaften der von mir isolierten Substanz zutreffen. Dies ist das zuerst von Brand[1]) in den wässrigen Auszügen der Karamelfarbmalze aufgefundene und aus dem Kondensat der Röstdämpfe des Malzkaffees isolierte Maltol. Diese merkwürdige Substanz ist von Kiliani und Bazlen[2]) näher untersucht worden. Feuerstein[3]) fand sie in den Nadeln der Weißtanne und kürzlich klärten Peratoner und Tamburello[4]) ihre Konstitution auf.

Die schon sehr wahrscheinliche Annahme der Identität des fraglichen Körpers $C_6H_6O_3$ mit Maltol wird zu völliger Gewißheit dadurch, daß derselbe zwei von Kiliani und Bazlen hergestellte Derivate des Maltols, nämlich das Benzoylmaltol und das Calciumsalz des Maltols mit allen von den Entdeckern angegebenen Eigenschaften liefert.

a) Benzoylverbindung des Körpers $C_6H_6O_3$.

Die Benzoylverbindung wurde aus den reinen Kristallen vom Schmelzpunkte 160,5° nach Baumann-Schotten hergestellt:

0,1 g Substanz wurde in 1,6 ccm $\frac{N}{1}$-Natronlauge gelöst und mit 0,2 g Benzoylchlorid versetzt. Diese Mischung blieb unter fleißigem Schütteln einige Stunden stehen, während durch zeitweisen Zusatz von Natronlauge die Lösung immer alkalisch gehalten wurde. Der entstandene, flockige Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, wobei ich derbe, farblose Kristalle vom Schmelzpunkte 115° erhielt. Letzterer stimmt mit dem des auf analoge Weise von Kiliani und Bazlen[5]) isolierten Benzoylmaltols überein.

b) Calciumsalz des Körpers $C_6H_6O_3$.

0,4 g Substanz wurden in 18,5 ccm $\frac{N}{5}$-Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 0,36 g Chlorcalcium in 3 ccm Wasser versetzt.

Nach kurzer Zeit trat eine Ausscheidung von feinen, seidenglänzenden Nadeln ein, die, bei Siedehitze aus Wasser umkristallisiert, 0,2 g Calciumsalz lieferten. Dieses wurde einen Tag lang an der Luft getrocknet und analysiert:

0,1848 g Substanz gaben 0,2564 g CO_2, 0,0821 g H_2O und 0,0278 g CaO.

1) Ber. **27**, 806 (1894).
2) Daselbst 3115 (1894).
3) Ber. **34**, 1804.
4) Chem. Centr.-Bl. **1905**, II, 680.
5) Ber. **27**, 3118 (1894).

	Gefunden: %	Berechnet für $Ca(C_6H_5O_3)_2+5H_2O$ (M = 377,34) %
C	37,84	37,87
H	4,97	5,30
Ca	10,74	10,53

Die gefundenen Werte stimmen mit denen des von Kiliani und Bazlen analysierten Maltol-Calciums überein.

Schließlich stellte ich noch fest, daß meine Kristalle mit Jod und Natronlauge versetzt, Jodoform lieferten, wie es Feuerstein für Maltol angibt.

Durch alle diese Feststellungen ist der definitive Beweis erbracht, daß bei der trockenen Destillation von Filtrierpapier Maltol entsteht.

Nachdem ich die chemischen Eigenschaften des Maltols kennen gelernt hatte, gelang mir auch eine vollständigere Abscheidung dieser in Fraktion III gelösten Substanz. Daß das dickflüssige, rötlichgelbe Öl, aus dem durch Abkühlen die Maltolkristalle erhalten worden waren, noch mehr davon gelöst enthielt, ergab sich ohne weiteres aus der intensiven violetten Farbreaktion, welche dieses Öl noch mit Eisenchlorid liefert. Der Versuch, dieses gelöste Maltol durch Ausschütteln mit Chloroform oder Äther zu isolieren, führt nicht zum Ziel, auch die Fähigkeit des Maltols, sich mit Alkalien zu verbinden, läßt sich für die Abscheidung kaum verwerten, da die Anwesenheit reichlicher Mengen von Aldehyden bei Zusatz von Alkalien starke Bräunung und Verharzung hervorruft. Wohl aber läßt sich die oben festgestellte Tatsache mit Erfolg benutzen, daß Maltol sich nicht mit Semioxamazid verbindet, während die aldehydischen Bestandteile der Fraktion III sich leicht mit diesem Amid verbinden und auf solche Weise entfernen lassen.

Zu diesem Zwecke wurde ein Teil des rötlichgelben, dickflüssigen Öles, nämlich 43 g, mit einer Lösung von 35 g Semioxamazid in 250 ccm heißem Wasser versetzt und zur vollständigen Abscheidung des Kondensationsproduktes einen halben Tag stehen gelassen, worauf der gelbe, flockige Niederschlag auf einem Nutschfilter abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 11 g. Auf die Natur dieser so isolierten Semioxamazone wird im folgenden Abschnitt ausführlich zurückzukommen sein. Nach Abscheidung der Semioxamazone wurde nun das Filtrat mit der doppelten Menge Äther dreimal ausgeschüttelt und nach dem Abdestillieren des letzteren ein gelbes, dickflüssiges Öl (16 g) erhalten. Es wurde im hohen Vakuum destilliert, blieb dann 1–2 Tage in einer Kältemischung stehen und schied nunmehr eine weitere Menge von Maltolkristallen aus,

welche auf einem Nutschfilter abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und auf Ton abgepreßt wurden.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser kristallisierte auch dieses Produkt in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 160 bis 161° und gab alle Reaktionen des Maltols. Auf die ganze Fraktion berechnet waren 0,8 g Maltol im Öl gelöst, so daß die Gesamtausbeute aus 9 kg Filtrierpapier 2,8 g Maltol beträgt.

Da diese Menge nur gering ist, so erschien es möglich, daß das Maltol nicht der Cellulose selbst, sondern den Verunreinigungen des Filtrierpapieres an stärkeartiger Substanz seine Entstehung bei dem Schwelprozeß verdankt.

Um dies definitiv festzustellen, wurde die ganze Schweloperation mit 9 kg Filtrierpapier nochmals wiederholt und zwar diesmal mit einem Material, welches keine Blaufärbung mit Jod-Jodkalium gab.[1]) Das Verschwelen dieses stärkefreien Filtrierpapieres und die Verarbeitung des Destillates erfolgte im allgemeinen ebenso wie das erste Mal. Die fraktionierte Kolonnendestillation des aus dem Schwelwasser isolierten Öles wurde diesmal unter 3 mm Druck ausgeführt. Bei einer Steighöhe der Dämpfe ven 550—580 mm wurden aufgefangen:

	Siedetemperatur	Gewichtsmenge
Fraktion I	10—56°	88 g
„ II	56—76°	102 g
„ III	76—120°	96 g

Die Fraktion III enthält Maltol, wie schon die intensive, dunkelviolette Färbung mit Eisenchlorid sicher erkennen ließ. Eine direkte Ausscheidung von Kristallen aus dem Öl fand diesmal erst statt, als eine Probe der Fraktion III weiter durch Destillation zerlegt wurde; auch aus den gewonnenen Unterfraktionen erfolgte die Kristallisation nur schwierig und unvollkommen (auskristallisiert: 0,1 g Maltol). Der Grund liegt nur in dem störenden Einfluß der aldehydischen Beimengungen. Sie wurden in derselben Weise, wie oben beschrieben, nämlich mit Hilfe von Semioxamazid, aus Fraktion III entfernt. Es wurden so 21 g Semioxamazone gewonnen und aus dem Filtrat 35 g Öl ausgeäthert, welches nun keine aldehydischen Bestandteile mehr oder doch nur sehr geringe Mengen davon enthielt. Durch Destillation bei 3 mm Druck wurde dieses Öl in zwei Unterfraktionen zerlegt:

	Siedetemperatur	Gewichtsmenge
a)	50—110°	24 g
b)	110—120°	5 g

1) Dieses Filtrierpapier war als stärkefrei zu einem allerdings sehr hohen Preise von Schleicher & Schüll in Düren bezogen.

Beim Abkühlen schieden sich aus a) 0,5 g, aus b) 1,2 g Kristalle ab. Nach Destillation der öligen Mutterlauge konnten aus dem unter gewöhnlichem Druck bei 210—225° übergehenden Anteile durch Abkühlen noch weitere 0,8 g dieser Kristalle isoliert werden. Sie wurden durch ihren Schmelzpunkt von 160,5°, ihre Sublimationsfähigkeit, ihre charakteristische Farbreaktion mit Eisenchlorid als Maltol identifiziert.

Die Gesamtausbeute aus 9 kg stärkefreiem Filtrierpapier betrug 2,6 g Maltol.

Wenn hierdurch der Nachweis erbracht ist, daß tatsächlich Maltol als Produkt der trockenen Destillation von reiner Cellulose in geringer Menge entsteht, so kann ich hinzufügen, daß es anderseits unter gleichen Umständen auch aus Stärke gebildet wird. Denn beim Schwelen von 1 kg reiner Kartoffelstärke habe ich ebenfalls ein Destillat erhalten, welches die für Maltol charakteristische Farbreaktion mit Eisenchlorid liefert. Im Ätherauszuge des mit Soda fast neutralisierten Schwelwassers konnte auch hier mit Hilfe von Semioxamazid Maltol nachgewiesen werden, einerseits durch die Violettfärbung mit Eisenchlorid, anderseits durch seinen Schmelzpunkt 160,5°.

D. *ω*-Oxy-*s*-methyl-Furfurol.

Aus der bisherigen Untersuchung geht bereits hervor, daß ein großer Teil der aus dem neutralisierten Schwelwasser isolierten Öle aus Aldehyden bestehen muß. Es bot indessen große Schwierigkeiten, diese Substanzen zu isolieren. Mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, p-Bromphenylhydrazin, p-Nitrophenylhydrazin wurden zwar Kondensationsprodukte erhalten; diese waren indessen nur halbfest, bräunlich und verharzten bei dem Versuch, sie durch Kristallisation zu reinigen. Erst als ich Semioxamazid anwandte, gelang es feste und kristallisierbare Verbindungen zu gewinnen.[1]) Das erforderliche Semioxamazid stellte ich mir aus Oxamaethan und alkoholischer Hydrazinlösung nach den Vorschriften von Kerp und Unger[2]) her. Von den durch Kondensation erhaltenen Semioxamazonen war eines, welches hauptsächlich aus den Fraktionen II^a und II^b gewonnen wurde, auch in heißem Wasser sehr schwer löslich; es stellte sich als Semioxamazon des Furfurols heraus und ist bereits Seite 16 näher beschrieben.

Anders aber verhielt sich das Semioxamazon, welches, wie oben erwähnt, im Betrage von 11 g (cf. S. 20) bezw. 21 g (cf. S. 21) aus

1) Bemerkt sei hier, daß auch mit Barbitursäure gut charakterisierte Kondensationsprodukte, die ich nicht näher untersucht habe, aus diesen Ölen erhalten werden können.

2) Ber. **30**, 585 (1897).

Fraktion III gewonnen war. Es erwies sich nämlich seinem Hauptbestandteile nach als leicht löslich in heißem Wasser. Zur Reinigung wurden 20 g der aus den Destillationsprodukten stärkefreien Filtrierpapiers erhaltenen Substanz aus 300 ccm heißem Wasser umkristallisiert. Dabei blieben 2 g als Rückstand (Semioxamazon des Furfurols), 9 g schieden sich beim Erkalten der heißen Lösung aus. Diese wurden nochmals aus heißem Wasser umkristallisiert und stellen dann ein gelbliches, mikrokristallinisches, etwas hygroskopisches Pulver dar, leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, kaum löslich in Alkohol und Äther. Im Schmelzröhrchen erhitzt, zersetzt sich dieses Semioxamazon unter Bräunung gegen 260°, ohne zu schmelzen. Zur Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung wurde es bei 105° getrocknet.

Analyse.

I. 0,1832 g Substanz gaben 0,3032 g CO_2 und 0,0753 g H_2O,
II. 0,1740 „ „ „ 0,2892 „ CO_2 „ 0,0700 „ H_2O,
III. 0,2267 „ „ „ bei $t = 16{,}5°$, $b = 751$ mm: 40,3 ccm N.

	Gefunden %		Berechnet für $C_8H_9N_3O_4$ (M = 209,59) %
	I	II	
C	45,12	45,33	45,45
H	4,59	4,50	4,29
N	20,32	—	19,94

Die analytischen Zahlen stimmen auf eine Formel $C_8H_9N_3O_4$, das ist das Semioxamazon eines Aldehydes $C_6H_6O_3$.

Nach den Arbeiten von Fenton und Gostling[1]) war es nicht unwahrscheinlich, daß bei der trockenen Destillation von Cellulose ein Oxymethylfurfurol von der Konstitution:

$$\begin{array}{l} CH = C - CHO \\ \quad | \qquad >O \\ CH = C - CH_2(OH) \end{array}$$

entstehen könne. Diese Substanz, ein Furanderivat, welches gleichzeitig einen Alkohol und einen Aldehyd vorstellt, ist zwar in reinem Zustande noch nicht bekannt, Fenton und Gostling beschreiben aber einige Abkömmlinge, die sich von dem primären Alkohol so ableiten, daß das Hydroxyl durch andere Gruppen ersetzt ist. Vornehmlich beschreiben sie das ω-Brom-s-methyl-Furfurol

$$\begin{array}{l} CH = C - CHO \\ \quad | \qquad >O \\ CH = C - CH_2 \cdot Br, \end{array}$$

1) Journ. Chem. Soc. **79**, I, 361; **79**, II, 807.

welches sie durch Einwirkung von wasserfreier Bromwasserstoffsäure auf Cellulose oder auf Ketohexosen dargestellt haben.

Ich habe nun nach den Angaben der englischen Forscher dieses Bromid bereitet, habe das Brom darin durch Hydroxyl ersetzt und dann das Semioxamazon des erhaltenen Aldehyds dargestellt, um es mit dem obigen, aus den Destillationsprodukten der Cellulose von mir erhaltenen Semioxamazon zu vergleichen.

Darstellung von ω-Brom-s-methyl-Furfurol.

40 g fein zerschnittenes Filtrierpapier wurden in einer verschlossenen Flasche mit 1 l Chloroform, welches mit trockenem Bromwasserstoff bei 0° gesättigt worden war, etwa 2 Stunden lang im Wasserbade auf 62 bis 65° erwärmt. Am folgenden Tage wurde die tief-braunrot gefärbte Chloroformlösung mit fester Soda und dann mit wenig starker wässriger Sodalösung behandelt, bis sie neutrale Reaktion zeigte. Nach dem Abfiltrieren vom Sodarückstande und Trocknen mittels wasserfreiem Chlorcalcium wurde das Chloroform zum größten Teile abdestilliert und das Bromprodukt in eine gewogene Schale übergeführt. Nach vollkommenem Verdunsten des Chloroforms hinterblieben 12 g eines sirupösen, dunklen, stechend riechenden Bromproduktes, welches direkt weiter mit Silbernitratlösung behandelt wurde.

Darstellung von ω-Oxy-s-methyl-Furfurol.

Wird das Bromprodukt mit alkoholischer Silbernitratlösung, d. h. einer Lösung von Silbernitrat in 96 %igem Alkohol behandelt, so tritt der OC_2H_5-Rest an Stelle von Brom in das Molekül ein. Es resultiert ein gelbliches Öl von fruchtartigem Geruch, welches sich im hohen Vakuum unzersetzt destillieren läßt (Siedep. 90—94°). Dieses Öl liefert ein kristallisiertes, wasserlösliches Semioxamazon von der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}N_3O_4$, dessen Elementaranalyse hier angeführt sei:

0,1794 g Substanz gaben 0,3340 g CO_2 und 0,0935 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}N_3O_4$ (M 237,41)
	%	%
C	50,76	50,18
H	5,83	5,48

Verwendet man hingegen wässrige Silbernitratlösung zur Zersetzung von Brommethylfurfurol, so läßt sich der gesuchte Alkohol in kleiner Menge wenigstens erhalten.

10 g Bromprodukt wurden mit 8,8 festem Silbernitrat und 200 ccm Wasser zunächst etwa 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt,

dann ca. 10 Minuten lang gekocht. Vom ausgeschiedenen Bromsilber und sonstigem Rückstande wurde abfiltriert und das braune Filtrat mit Soda bis zur schwach sauren Reaktion neutralisiert. Die wässerige Lösung des Aldehyds wurde alsdann dreimal mit der doppelten Menge Äther ausgeschüttelt und der Rest des gelösten Aldehyds mit festem, kohlensaurem Kalium ausgesalzen. Nach vollständigem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein bromfreier, öliger Rückstand von 1,32 g.

Eine Probe dieses Öles wurde nach sorgfältigem Trocknen im Vakuum (bei 50°) analysiert:

0,1492 g Substanz gaben 0,3141 g CO_2 und 0,0704 g H_2O.

	Gefunden %	Berechnet für $C_6H_6O_3$ (M = 125,1) %
C	57,40	57,14
H	5,28	4,79

Das Produkt stellt ein dickflüssiges, gelbes, in Wasser beträchtlich lösliches Öl von schwachem Geruch dar und enthält eine geringe Menge Kriställchen, wahrscheinlich die dem Aldehyd entsprechende Säure. Ein Tropfen des Aldehydes rötet fuchsinschweflige Säure intensiv, seine wässrige Lösung gibt mit essigsaurer β-Naphtylaminlösung (siehe S. 16) zum Unterschiede von Furfurol keine rote, sondern eine gelbe Farbreaktion.

Semioxamazon des ω-Oxy-s-methyl-Furfurols.

1 g Oxymethylfurfurol wurde in wenig Wasser gelöst und mit 0,75 g Semioxamazid in 50 ccm heißem Wasser versetzt. Nach wenigen Minuten erfolgte Abscheidung des Kondensationsproduktes. Zwei Stunden darauf wurde der Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Alkohol und Äther gewaschen. Die Ausbeute betrug 1 g.

Aus Wasser umkristallisiert stellt dieses Semioxamazon ein gelbliches Pulver dar, das ebenso wie das aus dem Schwelwasser von Filtrierpapier gewonnene Semioxamazon sich beim Erhitzen über 260° unter Bräunung zersetzt.

Es wurde bei 105° getrocknet und analysiert:

0,1710 g Substanz gaben 0,2868 g CO_2 und 0,0707 g H_2O.

	Gefunden %	Berechnet für $C_8H_9N_3O_4$ (M = 209,59) %
C	45,74	45,45
H	4,63	4,29

Die Werte ergeben die Formel $C_8H_9N_3O_4$ des ω-Oxy-s-methyl-Furfurolsemioxamazons.

Beim Kochen mit wenig verdünnter Schwefelsäure spaltet diese Substanz den Aldehyd teilweise wieder ab, der im Destillat mit β-Naphtylamin in Eisessig durch die charakteristische gelbe Farbreaktion nachgewiesen werden kann. Bei dieser Destillation entstehen aber auch geringe Mengen Furfurol, so daß sich das Reagenspapier zuerst zwar gelb färbt, nach einigen Minuten jedoch einen roten Saum bildet.

Ganz ebenso verhält sich nun das von mir aus dem Schwelwasser des stärkefreien Filtrierpapiers gewonnene Semioxamazon.

Als eine Probe dieses letzteren mit stark verdünnter Schwefelsäure gekocht wurde, färbten die entweichenden Dämpfe einen mit essigsaurer Naphtylaminlösung getränkten Filtrierpapierstreifen intensiv gelb; nach einiger Zeit ging die Färbung am Rande in rot über.

Da ebenso alle anderen Eigenschaften der beiden von mir verglichenen Semioxamazone, besonders die Löslichkeit und Kristallisierbarkeit aus Wasser und die Zusammensetzung volle Übereinstimmung zeigen, so darf hiermit der Nachweis als erbracht angesehen werden, daß ω-Oxy-s-methyl-Furfurol in den Destillationsprodukten der Cellulose in erheblicher Menge vorhanden ist.

E. Aldehyd unbekannter Konstitution.

Außer den ihrer Konstitution nach ermittelten Aldehyden, dem Formaldehyd, Furfurol und Oxymethylfurfurol, habe ich noch einen Aldehyd unbekannter Konstitution in den Destillaten der Cellulose gefunden, welcher ein in Wasser sehr leicht lösliches Semioxamazon bildet.

Wie schon oben beschrieben (S. 20), wurde Fraktion III mit Semioxamazid behandelt und nach Ausscheidung der in kaltem Wasser schwer löslichen Semioxamazone das Filtrat zur Entfernung nicht in Reaktion getretener Substanzen (z. B. Maltol) ausgeäthert.

Dampft man dieses ausgeätherte Filtrat zur Trockne, so hinterbleibt ein brauner, in kaltem Wasser leicht löslicher Sirup, welcher beim Behandeln mit siedendem Alkohol fest wird.

Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol wurde die Substanz gereinigt. Es wurden schließlich 3 g eines gelben mikrokristallinischen, in Äther unlöslichen Pulvers erhalten, das bei 83° sintert und bei 110° unter Zersetzung schmilzt.

Die Substanz erwies sich als stickstoffhaltig. Sie wurde im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und analysiert:

I. 0,1904 g Substanz gaben 0,2573 g CO_2 und 0,0891 g H_2O,
II. 0,0846 „ „ „ 0,1137 „ CO_2 „ 0,0430 „ H_2O,
III. 0,1952 „ „ „ bei $t = 14{,}6°$ und $b = 761$ mm: 42,7 ccm N.

	Gefunden %	
	I	II
C	36,84	36,64
H	5,24	5,68
N	25,68	—

Die Zahlen stimmen annähernd auf eine Verbindung $C_5H_9N_3O_3$ (M = 157,98), welche folgende Zahlen verlangt:

C	37,69,	N	26,45,
H	5,70,	O	30,16.

Die Formel $C_5H_9N_3O_3$ läßt sich deuten als Semioxamazon eines Aldehyds $C_3H_6O_2$. Da aber die Ausbeute an dieser Substanz für eine genauere Untersuchung zu gering war, zumal eine glatte Spaltung des Semioxamazons mir nicht gelang, so beschränke ich mich auf diesen Hinweis, daß unter den Bestandteilen von Fraktion III sich noch ein Aldehyd befindet, welcher wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_3H_6O_2$ besitzt und sich durch die Eigenschaft auszeichnet, ein auch in kaltem Wasser äußerst leicht lösliches Semioxamazon zu liefern.

F. γ-Valerolakton.

Fraktion III enthält außer Aldehyden und Maltol noch ein indifferentes Öl, welches sich bei weiterer Untersuchung als Lakton erwies. Dieses konnte durch fraktionierte Destillation der Fraktion III infolge des störenden Einflusses der Aldehyde nicht erhalten werden; hingegen gelang es leicht, mit Hilfe von Semioxamazid das Lakton von den aldehydischen Substanzen zu trennen.

Zur Isolierung dieses Laktons diente das bei 50 bis 110° und 3 mm Druck übergegangene, aus stärkefreiem Filtrierpapier gewonnene Destillat im Betrage von 24 g (S. 21), welches nur noch geringe Mengen von Aldehyden enthalten konnte und durch Abkühlen auch von der Hauptmenge des Maltols befreit war.

Dieses Öl wurde zunächst einer Fraktionierung unterworfen; dabei ergab sich, daß die Destillation unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung ausgeführt werden konnte.

Siedetabelle.

		Temperatur	Gewichtsmenge
Fraktion	α	150—180°	3,5 g
„	β	180—205°	1,5 „
„	γ	205—210°	4,5 „
„	δ	210—225°	9,5 „

Von diesen Unterfraktionen geben α und β noch Reaktionen auf Aldehyde mit fuchsinschwefliger Säure und ebenso auch mit β-Naphtylamin und Essigsäure; die Unterfraktionen γ und δ geben diese Reaktionen nicht mehr; sie bilden schwach gelbliche Öle von mildem, nicht mehr brenzligem Geruch. Als 0,5 g des Öles der Fraktion γ mit einer wässrigen Lösung von Semioxamazid geschüttelt wurde, entstand kein Kondensationsprodukt. Ebensowenig reagiert Phenylhydrazin mit den Unterfraktionen γ und δ.

Es ergab sich nun, daß die letzteren beiden Fraktionen γ und δ sich zum Teil in Wasser lösten, und daß aus der wässrigen Lösung mit kohlensaurem Kali wieder ein Öl ausgesalzen werden konnte. Von Fraktion γ ging etwa der dritte Teil, von δ der vierte Teil in die wässrige Lösung, wie folgender Versuch z. B. näher dartut: 4 g Öl der Fraktion δ wurden mit 60 ccm Wasser geschüttelt und durch ein genäßtes Filter filtriert. Die klare wässrige Lösung wurde mit kohlensaurem Kali versetzt, so lange als sie noch Öl abschied. Dieses wurde mit wenig Äther aufgenommen und im Scheidetrichter von der Salzlösung getrennt. Ausbeute: 1 g.

Bei 5 mm Druck destilliert, ging das Öl gegen 104° als fast farbloses Destillat von schwachem Geruch über, welches beim Abkühlen auf — 80° nicht erstarrte.

Analyse.

0,1859 g Substanz gaben 0,4069 g CO_2 und 0,1283 g H_2O.

	Gefunden %	Berechnet für $C_5H_8O_2$ (M = 99,31) %
C	59,69	59,98
H	7,72	8,06

Hiernach besitzt das analysierte Öl die Zusammensetzung $C_5H_8O_2$ und diese Formel, ebenso wie die Eigenschaften, stimmen mit denen des in Fittigs Laboratorium von Messerschmidt dargestellten γ-Valerolaktons[1]) überein.

Zur weiteren Identifizierung des Laktons habe ich das Öl mit Barytwasser verseift und alsdann das Baryumsalz und das Silbersalz der entstandenen Oxysäure hergestellt.

2 g Öl der Fraktion 205—210° wurden mit 30 ccm Wasser geschüttelt, filtriert und die wässrige Lösung mit Barytwasser 1 ½ Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Alsdann wurde das überschüssige

1) Ann. **208**, 96 (1881).

Baryum mittels Kohlensäure ausgefällt und das klare, schwach bräunlich gefärbte Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft.

Der erhaltene braune Sirup wurde beim Stehen im Exsikkator, schneller durch Behandlung mit wenig absolutem Alkohol, in welchem er sich beim Erwärmen löst, fest, und es hinterblieben schließlich 1,3 g eines graubraunen, hygroskopischen Pulvers.

Das erhaltene Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und zeigt keine Kristallisationsfähigkeit.

Zur Bestimmung seines Baryumgehaltes wurde es bei 80° getrocknet.

Baryum-Bestimmung.

0,3551 g Substanz gaben 0,2201 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_9O_3)_2Ba$ (M = 368,77)
	%	%
Ba	36,55	36,98

Der Baryumgehalt entspricht somit dem des oxyvaleriansauren Baryums.

Nachdem ich in gleicher Weise weitere Mengen des Baryumsalzes gewonnen hatte, wurde auch das Silbersalz dargestellt. Zu diesem Zwecke wurden 1,85 g Baryumsalz in wenig Wasser gelöst und mit 1,63 g Silbernitrat in wenig Wasser versetzt. Das hierbei sich ausscheidende, fast weiße, kristallinische Silbersalz wurde sofort abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 0,48 g Silbersalz. Es wurde im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse.

0,2247 g Substanz gaben 0,2180 g CO_2, 0,0841 g H_2O und 0,1089 g Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_9O_3 \cdot Ag$ (M = 223,3)
	%	%
C	26,46	26,67
H	4,19	4,03
Ag	48,46	47,96.

War somit schon durch diese Analysen erwiesen, daß das Lakton beim Kochen mit Alkalien in Salze einer Oxyvaleriansäure übergeht, so konnte ein weiterer Nachweis für die Identität des Öles mit γ-Valerolakton durch folgenden Oxydationsversuch erbracht werden:

0,25 g des im Vakuum destillierten, zuvor aus wässriger Lösung mittels kohlensauren Kaliums ausgesalzenen Laktons wurde am Rückflußkühler mit verdünnter Salpetersäure solange gekocht, bis die Entwickelung roter Dämpfe aufhörte, und dann die Flüssigkeit auf dem

Wasserbade verdunstet. Es hinterblieb ein gelber Sirup von stark saurer Reaktion, der beim Stehen kristallinisch erstarrt. Die erhaltene Säure wurde durch Überführung in ihr Kalksalz gereinigt, welches sich aus wässriger Lösung in prismatischen, kleinen Säulen abscheidet. Das Kalksalz wurde durch Kochen seiner wässerigen Lösung mit etwas Tierkohle entfärbt. In kaltem Wasser ist es schwer löslich. Eine Probe wurde in wenig Wasser gelöst und mit Sodalösung gekocht. Nach dem Filtrieren und sorgfältigem Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure entstand auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid in der Kälte eine rotbraune Färbung, beim Aufkochen hingegen ein rotbrauner Niederschlag, wie ihn unter gleichen Bedingungen Bernsteinsäure liefert.

Sprach schon diese charakteristische Eisenreaktion für die Anwesenheit von Bernsteinsäure, so wurde dieser Befund durch Bestimmung des Schmelzpunktes der Säure bestätigt.

Die wässrige Lösung des Calciumsalzes wurde mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und diese Lösung eingeengt. Bei mehrstündigem Stehen schied sich eine geringe Menge prismatischer Nadeln ab, welche abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen, und auf Ton abgepreßt wurden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 184,5° und stimmt mit dem der Bernsteinsäure (185°) überein.

Da nun nach Messerschmidt das γ-Valerolakton

$$CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - CO$$
$$\quad\quad\quad

Methan,
Wasserstoff,
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

II. Flüssige und feste Produkte.

Aceton,
Palmitinsäure (verdankt ihre Entstehung dem Fettgehalte des Filtrierpapiers),
Aldehyde:

Formaldehyd,
Furfurol,
ω-Oxy-s-methyl-Furfurol,
Aldehyd $C_3H_6O_2$ (?),

Maltol,
γ-Valerolakton.

Von diesen Substanzen sind Formaldehyd, Furfurol, ω-Oxy-s-methyl-Furfurol, Maltol und γ-Valerolakton durch Verschwelen stärkefreien Filtrierpapieres als Destillationsprodukte der reinen Cellulose nachgewiesen worden.

Von besonderem Interesse ist hierbei die Bildung von Maltol, dem nach Peratoner und Tamburello folgende Formel zukommt:

$$\begin{array}{l} CH-O-C\cdot CH_3 \\ \| \qquad\quad \| \\ CH-CO-C\cdot (OH), \end{array}$$

sowie die Bildung von ω-Oxy-s-methyl-Furfurol,

$$\begin{array}{l} CH=C-CHO \\ | \qquad >O \\ CH=C-CH_2(OH). \end{array}$$

Durch Zerfall der letzteren Substanz in Furfurol und Formaldehyd gelangen wahrscheinlich diese beiden Aldehyde unter die Destillationsprodukte der Cellulose.

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Curt Schaefer, am 20. November 1882 zu Halle a. S. als Sohn des Kaufmanns August Schaefer. Von 1889—1892 besuchte ich die Vorschule des Stadtgymnasiums zu Halle a. S. und von 1892 ab die Städtische Oberrealschule zu Halle a. S., die ich Ostern 1903 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Darauf ließ ich mich an der Universität Halle immatrikulieren, wo ich seitdem ununterbrochen Chemie studierte.

Am 18. Januar 1906 bestand ich das Verbandsexamen und am 16. Februar 1909 das Examen rigorosum.

Vorlesungen bezw. Praktika hörte ich bei folgenden Herren Dozenten: Dorn, Ebbinghaus †, Erdmann, Lüdecke, Vaihinger, Volhard, Vorländer.

Allen diesen meinen verehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.